

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05241355
PUBLICATION DATE : 21-09-93

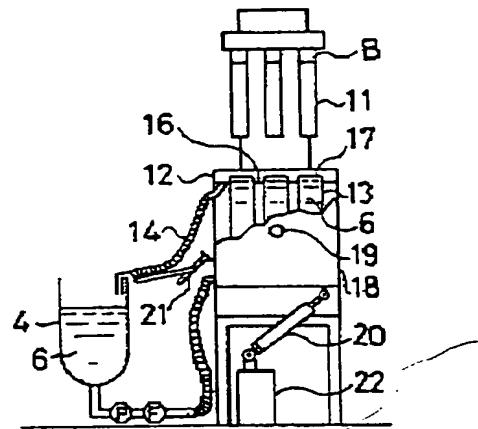
APPLICATION DATE : 27-02-92
APPLICATION NUMBER : 04041110

APPLICANT : SHARP CORP;

INVENTOR : MATSUMOTO HIROSHI;

INT.CL. : G03G 5/05 B05D 1/18 G03G 5/00

TITLE : PRODUCTION OF
ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE
BODY



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-241355

(43) 公開日 平成5年(1993)9月21日

(51) Int.Cl.⁵ 識別記号 廣内整理番号 F I 技術表示箇所
G 0 3 G 5/05 1 0 2 8305-2H
B 0 5 D 1/18 8720-4D
G 0 3 G 5/00 1 0 1 8305-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平4-41110

(22)出願日 平成4年(1992)2月27日

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 中井 隆生

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ヤーブ株式

谷口 英明

大阪府大阪

ヤーブ株式会社内

(72) 発明者 松本 雅則

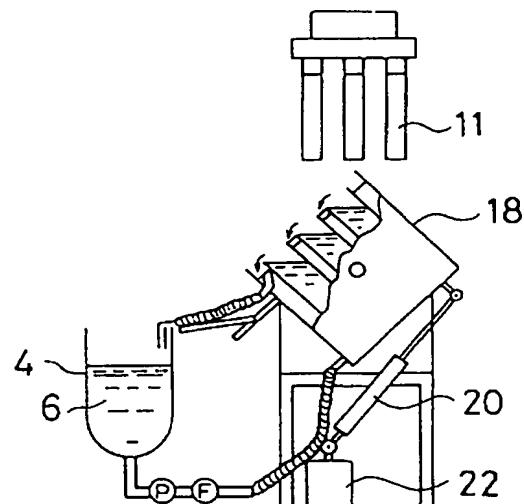
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高速複写のための、膜厚の非常に薄い塗布ムラのない電荷発生層を有する電子写真感光体を作成する。

【構成】 円筒状導電性基体表面に電荷発生層を浸漬塗布形成する際、塗布槽を傾向して塗布液を抜いて塗布槽の塗布液の液面を所定の位置に制御した塗布槽に浸漬塗布して電荷発生層を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 円筒状導電性基体表面に少なくとも電荷発生層及び電荷輸送層を順次積層する電子写真感光体の製造方法において、塗布槽を傾斜して塗布液を抜くことによって塗布槽の塗布液の液面を所定の位置に制御した塗布槽に浸漬塗布して電荷発生層を形成することを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、塗布ムラのない且つ良好な画像特性を有する電子写真感光体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真感光体において、有機系の光導電性材料は開発が進み、従来より用いられてきた無機系の光導電性材料よりも多く使用されるようになつた。有機系材料を用いた感光体は感度、耐久性及び環境に対する安定性等に若干の問題はあるが、毒性、コスト、材料設計の自由度等の点において無機材料に比べ多くの利点がある。

【0003】 一般に有機電子写真感光体は、単層型と機能分離（積層）型に分類される。積層型の層構成は2層又は3層から成り、2層構成の場合は導電性基体の上に電荷発生層、その上に電荷輸送層という構成になっており、3層の場合は導電性基体の上に下引き層、その上に順次電荷発生層及び電荷輸送層という構成になつてゐる。これらの感光層は各層を構成するための有機系光導電性材料を接着剤樹脂と共に有機溶剤に溶解又は分散させて感光体塗布液として調整し、この感光体塗布液を導電性基体の上に順次塗布、乾燥させることにより製造される。

【0004】 電子写真感光体の更なる研究により、前述の有機系材料の欠点であった感度について改良がなされた。その高感度化の手段としては、

- (1) 電荷輸送能の大きい材料の使用
- (2) 電荷発生能の大きい材料の使用

が挙げられる。

【0005】 通常使用されている電子写真感光体の電荷輸送能（ホールモビリティ）は $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 程度である。通常電荷輸送層の膜厚は $10 \sim 20 \mu\text{m}$ であるが、高耐久化、高速化のために、 $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 以上で、 $20 \sim 40 \mu\text{m}$ の膜厚の電荷輸送層を有する電子写真感光体の製造が研究されている。

【0006】 他方、エレクトロンは電荷発生層中を基体側へ移動するのであるが、通常エレクトロンモビリティはホールモビリティに対して 10^{-3} 程度小さい。このため高速化を計るために電荷発生能の高い電荷発生材料の開発と電荷発生層の薄膜化が研究されている。例えば、複写速度が10枚/分以下である電子写真感光体の電荷発生層の膜厚は $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度であるが、複写速度

が40枚/分を超えると、電荷発生層の膜厚が $0.1 \mu\text{m}$ 未満でないとエレクトロンの基盤への移動速度が律速となり、残留電位の上昇や感度低下の欠点を招くことになる。

【0007】 有機電子写真感光体の塗布方法としては、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、ブレード法、リング法、浸漬法等が挙げられる。特に浸漬塗布方法は、感光体塗布液を満たした塗布槽に導電性基体を浸漬した後に、一定速度又は逐次変化する速度で引き上げることにより、感光層を形成する方法であるが、比較的簡単で、生産性及びコストの点で優れているため、電子写真感光体を製造する場合に多く利用されている。

【0008】 一般に浸漬塗布の場合、塗布膜厚（湿潤膜厚）と塗布液物性値と塗布速度の関係は式(1)で表される。

【0009】

$$h = K (\eta v / \rho g \sin \alpha) \quad (1)$$

[h : 塗布膜厚（湿潤膜厚）, v : 塗布速度, ρ : 塗布液比重, η : 塗布液粘度, α : 接触角, K : 定数 (0.9 ~ 1.9), n = 定数 (0.5 ~ 0.7)]

式(1)から塗布膜厚は、塗布速度及び塗布液の比重・粘度で制御できることがわかる。具体的には、膜厚の薄い感光体を作成するには、塗布液粘度を下げるか塗布速度（引上速度）を遅くする（方法）が挙げられる。

【0010】 生産時においては、上記の浸漬塗布は基体を交換しながら連続的に行なわれる。しかし連続塗布時には塗布液上部からの溶剤蒸発による被膜形成、空気中からのダストの混入、塗布液の槽内部での濃度不均一が生じ塗布欠陥を生じる原因となっている。

【0011】 この欠点を解消する方法として、基体の浸漬により液面上昇した塗布液を塗布槽からあふれさせ、このオーバーフローした塗布液を攪拌タンクに戻し、ダスト、被膜等を口過により除去し、溶剤等を追加して粘度を調整した後、再び塗布槽に供給するオーバーフロー方法が提案されている（特開昭57-5047）。

【0012】 オーバーフロー方法は塗布膜厚が $0.2 \mu\text{m}$ 以上（乾燥膜厚）の塗布膜を形成する場合には有効な方法であるが、塗布膜厚が $0.1 \mu\text{m}$ 以下の場合には、オーバーフローの際の塗布液の流れによって、塗布膜にムラが生じ、これが感度ムラの原因となり電子写真感光体の良品率の低下を招くこととなる。

【0013】 又、円筒状基体を塗布液に浸漬させる時、基体が液面に接触した際に塗布液面が波立ち、基体表面に沿って塗布液の流れが生じこれによってすじ状のムラが塗布膜に生ずる。

【0014】 これらの塗布ムラはいずれも円筒状基体を塗布液に浸漬処理する際の塗布液の流れが原因であり、基体表面への塗布液の吸着のし方が膜厚ムラの発生に影響していると考えられ、且つ電荷発生層の膜厚が薄い（ $0.1 \mu\text{m}$ 以下）場合に生ずる欠陥である。

【0015】塗布液のオーバーフローを防止する方法としては、ポンプにて塗布槽の塗布液を抜き取り、液面を下げる方法がある。このポンプによる抜き取り方法は液面が一定しない為、基体チャックのボーデーを汚したり、規定通りの塗布膜が形成されないので、その為にチャックボーデーに付着した塗布液の拭取り又は基体の塗布膜が形成されていない部分を再び塗布したりする作業が必要となる。

【0016】ポンプによる塗布液の抜き取り精度が一定しない要因としては、次の様に考えられる。

【0017】抜き取りポンプとしては、気泡の発生が少なく、スラッジの発生がなく且つ耐溶剤性であることが要求される。しかしながら、気泡の発生が少ないポンプは、内部構造的に接触・掻き出し方式のものが良いが、接触部が多いとスラッジの発生も多いという問題がある。それ故、ポンプの吐出側にスラッジ取りのフィルターが必要となるが、このフィルターの目づまりの程度によって吐出量が異なり、また、塗布槽からの配管の長さによつても吐出量が異なる。複数個の塗布槽の場合は、連通管の原理によってそれぞれの塗布槽内の液面を一定にするようにしているが、実際は各塗布槽によってその塗布液面の高さにはバラツキが生じてしまう。

【0018】それを図4の従来の塗布装置で説明する。塗布液6はポンプ5によりフィルター3を通り塗布槽13に下側より供給される。塗布槽が一杯になり溢れた液は、液ガイド12により集められ、樋14を通り掻拌槽4に戻される。この時電磁バルブ7及び10は閉となっている。塗布槽の液を抜く時は、ポンプ1によりタイマー設定にて一定時間ポンプ作動後停止する。この時電磁バルブ8及び9は閉となっている。塗布は昇降機側の感光体基体の下端A又は上端(チャックと基体の接合部)Bを原点として、別途測定した基体の塗布必要長さに相当する距離を塗布槽13の塗布液中に浸漬するので、液面のバラツキが塗布長さのバラツキとなる。

【0019】実際の塗布装置は塗布槽の4本×4列の16本の集合体であるが、量産効率を高める為には、これら塗布槽が多い程良く、塗布槽の2本×2列の4本の集合体から6本×6列の36本の集合体等、年々多くなる傾向にある。どの場合でもそれぞれ塗布槽からポンプまでの配管は整然と連なってはいるが、配管長さを一定にすることは不可能であり、ここにもポンプによる液抜きが一定しない原因がある。

【0020】このような場合、塗布槽の塗布液面の高さを検知し、それに応じて浸漬深さ、即ち導電性基体の昇降度合を制御する方法が考えられるが、液面を接触検知する場合、センサー自身が塗布液で汚れたり、センサーを設置する場所がないので、浸漬塗布前にその都度外部からセンサーを挿入して測定することが必要となり、実際的でない。他方、非接触式の場合、溶剤蒸気が存在するので、防爆仕様とする必要があり且つセンサー部に溶

剤蒸気が付着して液面を正確に測定できない欠点があり、これも実際的でない。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】円筒状導電性基体の浸漬塗布処理中に塗布液が塗布槽からオーバーフローすることなく、基体チェックボーデーを汚すことなく、且つ塗布ムラのない乾燥膜厚0.1μm以下の電荷発生層を形成する浸漬塗布方法の提供が切望されている。

【0022】

【課題を解決するための手段】浸漬塗布法によって、乾燥膜厚0.1μm以下の塗布ムラのない電荷発生層を形成するために鋭意研究の結果、塗布槽を傾斜して塗布液を抜きその液面を所定の位置に制御した塗布槽に浸漬塗布して電荷発生層を形成すると、塗布の際の塗布液のオーバーフローがなく、その結果塗布液の流れが発生しないので、塗布ムラやスジのない乾燥膜厚0.1μm以下の電荷発生層を形成し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を成すに至った。

【0023】

【作用】本発明の液面を所定の位置に制御する方法は、複数本、一般的には4~数10本の塗布槽が集められ、オーバーフロー時の塗布液の排出と塗布液の供給が1本の配管に集約しつながつていて一体化されており、この一本化された塗布槽集合体に回転軸を設け、所定の角度傾斜させることによって、各塗布槽内の液を排出して、各塗布槽内の塗布液の液面を所定の高さに制御する。また、この傾斜角度をコントロールすることによって、塗布液の排出量を制御することが出来る。

【0024】以下、図1乃至図3の本発明の浸漬塗布槽の塗布液の液面制御の概略図によって本発明の方法を説明する。

【0025】塗布槽13を4本×4列の16本の塗布槽集合体18とし、槽下部のそれぞれの配管(図示されてない)が1本に集約されポンプに接続されている。塗布槽13はそれがオーバーフロー時の液回収及び液モレ防止用の槽連結板16でつながっておりこの連結板は更に液モレ防止ガイド12とも連結されており、オーバーフローされた液は、連結板16に溜まりガイド12でガイドされ、液モレ防止連結板16と接続されて、樋14に集められ、最後には掻拌槽4に戻る。

【0026】塗布槽上端部17はそれぞれの高さが同一であることが必要であり、塗布槽集合体の組立時は槽上端部を基準面とし結合を完成させるか又は結合完成後更に上端部を同一に揃える作業が必要である。この揃えた上端部17を装置設置時の水平出し基準面とする。

【0027】この塗布槽集合体18の中央部に回転軸19を設ける。更に塗布槽集合体18の下部にはエアーシリンダー20が設けられ、塗布槽集合体18と保持台22に連結され、且つ連結はシリンダー20が塗布槽集合体18の傾斜運動に対して追従できるようフリー結合となっている。塗

布槽集合体18の傾斜角の調整はシリンダー20でストロークを変えるとともに角度調整治具21の当り長さで調整設定するとともに調整治具21は傾斜角のストッパーの役目もしている。エーシリンダー20は、塗布槽集合体18を傾斜させた場合の塗布液6の波打ちを防止する為、スピードコントロールができるオイル併用型が好ましい（スピードコントロールが可能ならば、オイル併用型でなくても良い。又本発明の目的を達成するものであれば、エーシリンダーに限定するものでない）。更に、波打ち防止の他に傾斜させたとき、塗布液6が塗布槽集合体18の傾斜の反動で排出されることを防止する為にも、適正な傾斜スピードに設定する必要があり、スピードコントロール機能も必要である。

【0028】塗布液排出後、塗布槽集合体18は定位位置まで戻る必要があり、リシンダー20により定位位置へ戻された後固定ピン（図示されない）で固定される。

【0029】液面が所定の高さに制御された塗布槽集合体18に導電性基体11が下降し、2～40mm/secの引上げ速度にて浸漬塗布する。

【0030】本発明で用いる電子写真感光体の導電性基体としては、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス、真ちゅう等の金属の円筒状基体又は薄膜シート、またはアルミニウム、錫合金、酸化インジウム等をポリエスチルフィルムあるいは紙、金属フィルムの円筒状基体などに蒸着したものが挙げられる。

【0031】感光体層の接着性改良、塗布性改良、基体上の欠陥の被覆及び基体から電荷発生層への電荷注入性改良などのために下引き層が設けられることが有る。下引き層の材料としては、ポリアミド、共重合ナイロン、カゼイン、ポリビニルアルコール、セルロース、ゼラチン等の樹脂が知られている。これらを各種有機溶剤に溶解し、膜厚が0.1～5μm程度になるように導電性基体上に塗布される。

【0032】本発明の電荷発生層は、光照射により電荷を発生する電荷発生材料を主成分とし、必要に応じて公知の結合剤、可塑剤、増感剤を含有する。

【0033】電荷発生材料としては、ペリレン系顔料、多環キノン系顔料、フタロシアニン顔料、金属フタロシアニン系顔料、スクエアリウム色素、アズレニウム色素、チアピリリウム色素、及びカルバソール骨格、スチリルスチルベン骨格、トリフェニルアミン骨格、ジベンゾチオフェン骨格、オキサジアゾール骨格、フルオレン骨格、ビススチルベン骨格、ジスチリルオキサジアゾール骨格又はジスチリカルバゾール骨格を有するアゾ顔料などが挙げられる。

【0034】本発明の電荷輸送層は、電荷発生材料が発生した電荷を受け入れこれを輸送する能力を有する電荷輸送材料、シリコーン系レベリング剤及び結合剤を必須成分とし、必要に応じて公知の可塑剤、増感剤などを含有する。

【0035】電荷輸送材料としては、ポリ-N-ビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリーアカルバゾリルエチルグルタメート及びその誘導体、ビレン-ホルムアルデヒド縮合物及びその誘導体、ポリビニルビレン、ポリビニルフェナントレン、オキサゾール誘導体、オキソジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、9-(p-ジエチルアミノスチリル)アントラセン、1,1-ビス(4-ジベンジルアミノフェニル)プロパン、スチリルアントラセン、スチリルビラゾリン、フェニルヒドラゾン類、ヒトラゾン誘導体等の電子供与性物質、或いはフルオレノン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、インデノチオフェン誘導体、フェナンスレンキノン誘導体、インデノビリジン誘導体、チオキサントン誘導体、ベンゾ[c]シンノリン誘導体、フェナジンオキサイド誘導体、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、プロマニル、クロラニル、ベンゾキノン等の電子受容性物質などが挙げられる。

【0036】電荷輸送層を構成する結合剤としては、電荷輸送材料と相容性を有するものであれば良く、例えば20ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ポリアミド、ポリエステル、ポリケトン、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリアクリルアミド、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。

【0037】本発明の電子写真感光体の製造方法は公知の浸漬塗布方法を適用し得る。その一例を以下に述べる。

【0038】例えば、アゾ系顔料などの電荷発生材料が、必要に応じて、結合剤、可塑剤、増感剤と共に適当な溶剤、例えば、シクロヘキサン、ベンゼン、クロロホルム、ジクロロエタン、エチルエーテル、アセトン、エタノール、クロロベンゼン、メチルエチルケトン等に分散した塗布液の導電性基体を公知の方法で浸漬し、引き上げ、乾燥して導電性基体上に電荷発生層を形成する。

【0039】次いで、例えば、ヒドラゾン系化合物などの電荷輸送材料及び結合剤を、必要に応じてレベリング剤、可塑剤、増感剤と共に適当な溶剤、例えば、ジクロロエタン、ベンゼン、クロロホルム、シクロヘキサン、エチルエーテル、アセトン、エタノール、ジクロロベンゼン、メチルエチルケトン等に溶解した塗布液に電荷発生層が塗布された導電性基体を公知の方法で浸漬し、引き上げ、乾燥して電荷輸送層を形成する。

【0040】上述の本発明の電子写真感光体の製造方法は、浸漬塗布処理による0.1μm以下の薄い、塗布ムラのない電荷発生層を得ることが出来、それにともない良好な画像特性を有する電子写真感光体を得ることが出来る。

【0041】

50 【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明す

るが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0042】実施例1

電荷発生層を形成する塗布液として、ジブロムアンスアソスロン1重量部、ブチラール樹脂（エスレックBM-2、積水化学（株）製）1重量部、シクロヘキサン120重量部を調合し、ポールミルにて12時間分散したものを作成した。この塗布液を円筒状のアルミニウム導電性基体の表面に図1乃至図3に示された浸漬塗布槽の塗布液の液面制御方法によって液面が所定位位置に制御された浸漬塗布装置にて、乾燥膜厚が $0.08\mu\text{m}$ となるように塗布し、80°C30分間乾燥して電荷発生層を形成した。

【0043】 次に電荷輸送層を形成する塗布液として、ブタジエン系電荷輸送材（1, 1-ビス（ α -ジエチルアミノフェニル）-4, 4ジフェニル-1, 3-ブタジエン、高砂香料（株）製）1重量部、ポリカーボネート樹脂（パンライトL-1225、帝人化成（株）製）1重量部、をジクロロエタン10重量部に溶解し、電荷輸送層を形成する塗布液を調整した。この塗布液を電荷発生層の上に乾燥膜厚が $25\mu\text{m}$ となるように浸漬塗布方法にて塗布し、80°C 1時間の乾燥して電荷輸送層を形成し電子写真感光体を作成した。

【0044】 得られた感光体を所定の複写機に搭載しコピーを行なったが、塗布液の流れによるすじ状のムラのない良質な画像が得られた。

【0045】 また、連続5回の浸漬塗布を試みたが、チェックボーデーの汚れもなく、且つ塗布必要な部分がすべて塗布され未塗布部分のない電子写真感光体が製造出来た。良品率は100%であった。

【0046】比較例1

図1乃至図3の浸漬塗布装置のかわりに図4の浸漬塗布装置を用いる以外は実施例1と同様の方法にて電子写真感光体を製造した。

【0047】 チェックボーデーの汚れたものは4本で、未塗布部分のあるものは16本で、良品率は50%であった。

【0048】

【発明の効果】以上のように、本発明の方法は、複写の高速化を図るための電荷発生層の膜厚を非常に薄く（例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以下）することによる塗布ムラの発生を解消し、塗布ムラのない、感度のバラツキの小さい電子写真感光体を製造することが出来る。

【0049】 更に、導電性基体のチェックボーデーを汚すこともなく、且つ塗布必要な部分がすべて塗布され未塗布部分のない電子写真感光体を製造することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の浸漬塗布装置の側面図である。

【図2】本発明の浸漬塗布装置の正面図である。

【図3】本発明の浸漬塗布装置の塗布液の液面制御法の概略図である。

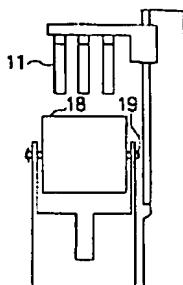
【図4】従来の浸漬塗布装置の概略図である。

【符号の説明】

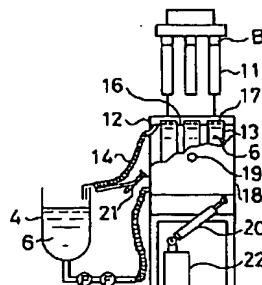
- 4 搪拌機
- 6 塗布液
- 13 塗布槽
- 17 塗布槽上端部
- 18 塗布槽集合体
- 19 回転台
- 20 エアーシリンダー
- 21 角度調製治具

30

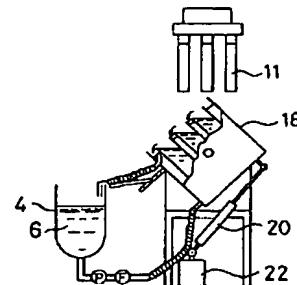
【図1】



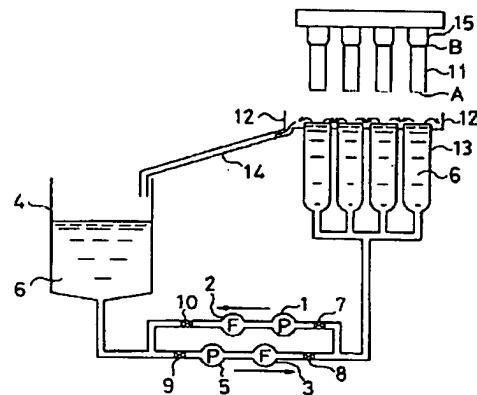
【図2】



【図3】



〔四〕



フロントページの続き

(72)発明者 坂元 雅遊亀
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内

(72) 発明者 新居 和幸
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内

(72) 発明者 松本 浩史
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内